

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L18: Entry 54 of 82

File: JPAB

Dec 4, 2001

PUB-NO: JP02001335894A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001335894 A

TITLE: Fe-Ni ALLOY STOCK FOR SHADOW MASK, EXCELLENT IN PROPERTY OF PIERCING BY ETCHING

PUBN-DATE: December 4, 2001

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HATANO, TAKATSUGU

KITA, YOSHIHISA

INT-CL (IPC): C22 C 38/00; C22 C 38/16; H01 J 9/14

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Fe-Ni alloy stock, with which the occurrence of dispersion in the diameter of openings can be prevented in forming electron beam transmission holes by etching and also manufacturing can be performed in and at production efficiency and production cost similar to those of the conventional one.

SOLUTION: The Fe-Ni alloy stock for shadow mask, excellent in uniformity of hole diameter at piercing by etching, has a composition consisting of 34-38% Ni, 0.2-0.5% Mn, 15-40 ppm S, 20-500 ppm Cu, Ca and Mg in amounts satisfying  $[\text{ppmCa}]/40 + [\text{ppmMg}]/24 \leq 1$ , and the balance Fe with inevitable impurities or accompanying elements (where C, Si, Al and P are made to  $\leq 0.10\%$  C,  $\leq 0.30\%$  Si,  $\leq 0.30\%$  Al and  $\leq 0.005\%$  P). In this stock,  $\geq 1,500$  pieces/mm<sup>2</sup> of MnS inclusions of 50-1,000 nm diameter are contained; or, when rolling surface is mirror polished and immersed in the prescribed nitric acid-ethyl alcohol solution, etching holes of 0.5-10  $\mu\text{m}$  diameter are allowed to appear in frequency of  $\geq 2,000$  pieces/mm<sup>2</sup>. The number of inclusions of  $>10 \mu\text{m}$  length is  $\leq 0.5$  piece/mm<sup>2</sup>. By this method, the Fe-Ni stock for shadow mask, having electron beam transmission holes improved in the dispersion of diameter of openings caused by abnormal holes by etching, can be obtained.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-335894

(P2001-335894A)

(43) 公開日 平成13年12月4日 (2001. 12. 4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 2 R 5 C 0 2 7
38/16		38/16	
// H 0 1 J 9/14		H 0 1 J 9/14	G

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-154332(P2000-154332)

(22) 出願日 平成12年5月25日 (2000. 5. 25)

(71) 出願人 397027134

日鉱金属株式会社

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 波多野 隆紹

神奈川県高座郡寒川町倉見三番地日鉱金属  
株式会社倉見工場内

(72) 発明者 喜多 芳久

神奈川県高座郡寒川町倉見三番地日鉱金属  
株式会社倉見工場内

(74) 代理人 100067817

弁理士 倉内 基弘 (外1名)

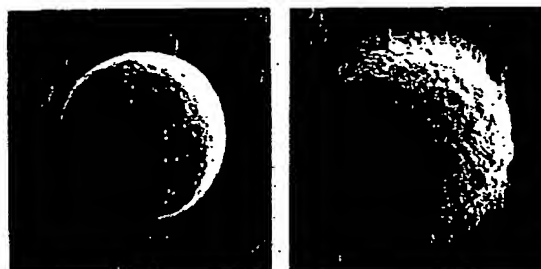
Fターム(参考) 5C027 HH02

(54) 【発明の名称】 エッチング穿孔性に優れたFe-Ni系合金シャドウマスク用素材

(57) 【要約】

【課題】 エッチング加工により電子線透過孔を形成する際に開口部の直径にバラツキが発生せず、更に従来と同様の生産効率及び生産コストで製造できるFe-Ni系合金素材の提供。

【解決手段】 Ni:34-38%、Mn:0.2-0.5%、S:15-40ppm、Cu:20-500ppm含有し、 $[\text{ppmCa}]/40 + [\text{ppmMg}]/24 \leq 1$ であり、残部Fe及び不可避的不純物もしくは随伴元素一ただしC:0.10%以下、Si:0.30%以下、Al:0.30%以下、P:0.005%以下一からなる、エッチング穿孔時の孔径の均一性に優れたFe-Ni系合金シャドウマスク用素材。本素材は直径が50-1000 nmのMnS介在物を1500個/㎠以上含有すること若しくは圧延面を鏡面研磨後、所定の硝酸-エチルアルコール溶液中浸漬にて、直径が0.5μm~10μmのエッチング孔が2000個/㎠以上の頻度で現出することを特徴とする。長さが10μmを超える介在物が、0.5個/㎠以下である。エッチング加工により、異常孔に基づく開口部の直径のバラツキを改善した電子線透過孔を具備するFe-Niシャドウマスク用素材が得られる。



正常孔

50 μm

異常孔

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Niを34~38mass%、Mnを0.2~0.5mass%、Sを15~40mass ppm、Cuを20~500mass ppm含有し、Ca及びMgのmass ppm単位の濃度をそれぞれ[ppm Ca]及び[ppm Mg]としたときに、
$$[\text{ppm Ca}]/40 + [\text{ppm Mg}]/24 \leq 1$$
であり、残部Fe及び不可避免的不純物もしくは随伴元素—ただしC:0.10mass%以下、Si:0.30mass%以下、Al:0.30mass%以下、P:0.005mass%以下—からなることを特徴とする、エッチング穿孔時の孔径の均一性に優れたFe-Ni系合金シャドウマスク用素材。

【請求項2】 直径が50~1000nmのMnS介在物を1500個/mm<sup>2</sup>以上含有することを特徴とする、請求項1のエッチング穿孔時の孔径の均一性に優れたFe-Ni系合金シャドウマスク用素材。

【請求項3】 圧延面を鏡面研磨後、3%硝酸—エチルアルコール溶液中に20℃で30秒間浸漬したときに、直径が0.5μm~10μmのエッチング孔が2000個/mm<sup>2</sup>以上の頻度で現出することを特徴とする、請求項1のエッチング穿孔時の孔径の均一性に優れたFe-Ni系合金シャドウマスク用素材。

【請求項4】 長さが10μmを超える介在物の個数が、0.5個/mm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする、請求項1、2及び3いずれかのエッチング穿孔時の孔径の均一性に優れたFe-Ni系合金シャドウマスク用素材。

【請求項5】 請求項1~4いずれかのFe-Ni系合金素材に電子線透過孔をエッチングにより形成したことを特徴とする、異常孔に基づく開口部の直径のバラツキを改善した電子線透過孔を具備するシャドウマスク用素材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エッチング穿孔性に優れたFe-Ni系合金シャドウマスク用素材に関するものであり、特にエッチング穿孔時の孔径の均一性に優れたFe-Ni系合金シャドウマスク用素材に関する。本発明はまた、異常孔に基づく開口部の直径のバラツキを改善した電子線透過孔を具備するFe-Ni系合金シャドウマスク用素材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、カラーブラウン管用シャドウマスクには一般に軟鋼が使用されていた。しかしブラウン管を連続使用すると、シャドウマスクは電子線の照射によって温度が上昇し、熱膨張によって蛍光体と電子線の照射位置が一致なくなり色ズレを生じる。つまり、カラー受像管を動作させた際、シャドウマスクの開口部を通過する電子ビームは全体の1/3以下であり、残りの電

子ビームはシャドウマスクに射突するため、シャドウマスクの温度上昇が起こるのである。

【0003】そこで、近年、カラーブラウン管用のシャドウマスクの分野では、色ズレ防止の観点から低熱膨張係数の「36合金」と呼ばれるFe-Ni系合金が使用されている。

【0004】Fe-Ni系合金シャドウマスク用素材を製造する場合、所定の成分のFe-Ni系合金を例えばVIM炉での真空溶解もしくはLFでの炉外精錬によって溶製後、インゴットに鋳造し、鍛造又は分塊圧延によりスラブを得る。その後、熱間圧延し、表面の酸化スケールを除去し、冷間圧延と焼鈍を繰り返す、厚さ0.3mm以下の所定のシート厚みまで最終冷間圧延が施される。その後、スリットして所定板幅としてシャドウマスク用素材を得る。シャドウマスク用素材は、脱脂後、フォトレジストを両面に塗付し、そしてパターンを焼き付けて現像後、エッチング液にて穿孔加工され、個々に切断されてフラットマスクになる。フラットマスクは、非酸化性雰囲気中で焼鈍されてプレス加工性を付与された後（ブレンチング法ではこの焼鈍がエッチング前に最終圧延材に対して行なわれる）、プレスによりマスク形態に球面成形される。そして最後に、球面成形されたマスクを脱脂後、水蒸気又は燃焼ガス雰囲気中で焼鈍し、マスク表面に黒化酸化膜を付与する。こうしてシャドウマスクが作製される。

【0005】本発明においては、最終焼鈍後のシャドウマスク用素材及びフラットマスクを含めてプレス成形性を付与するための焼鈍に供される材料を総称してシャドウマスク用素材という。

【0006】こうしたシャドウマスク素材には、一般的に塩化第2鉄水溶液を使用した周知のエッチング加工技術により、電子線の透過孔が形成される。エッチング加工は、フォトリソグラフィ技術を適用し、合金帯の片側表面に例えば直径80μmの真円状開口部を多数有し、もう一方の表面の相対する位置に例えば直径180μmの真円状開口部を有するレジストマスクを形成した後に、塩化第2鉄水溶液をスプレー状に吹き付けることにより行われる。

【0007】このエッチング加工により、微小開口部が緻密に整列したシャドウマスクが得られるが、エッチング条件の局所的なバラツキ等に起因して、開口部の直径にバラツキが生じる。このバラツキが大きくなると、シャドウマスクをブラウン管に組み込んだときに色ズレが生じ製品として不適合になる。従来より、この開口部径のバラツキが、シャドウマスクをエッチング加工した際の歩留を低下させ、コスト増大の要因となっていた。

【0008】開口部直径のバラツキ抑制に関しては、過去、種々の検討がなされており、材料面では例えば特開平05-086441号や特開平10-111614号で集合組織を制御することによりバラツキを防ぐ方法が

提案されている。これらは、集合組織を制御することによりエッチングの均一性を図るものであった。

【0009】しかしながら、近年、このような公知技術では防げない孔径のバラツキ現象が存在することが明らかになった。図1に新たに見出された孔径バラツキの原因となった異常孔の一例のSEM像を正常孔のそれと対比して示す。この異常孔の特徴は、孔壁面が正常孔に比べ荒れており、又孔輪郭部が異常に浸食され、ギザギザの形態を示すと同時に孔径が目標準より大きくなる傾向にある。このような異常孔の特徴は、エッチング条件等の違いにより、その程度において変化し、壁面が荒れていなかったり、ギザギザが明白に観察されなかったりする場合もある。この異常孔発生による孔径のバラツキは、前述した集合組織の制御技術では防止できない。

【0010】この種の異常孔を防止するための手段として、本件発明者は、特願2000-117788号において、Fe-Ni系素材中に、直径が50~1000nmのMnS介在物を1500個/mm<sup>2</sup>以上の頻度で分散させる方法を提唱した。これは、以下の機構により、微小なMnSが異常孔に起因する開口部直径のバラツキを抑制するためである。本件発明者は、更に関連する出願として特願2000-117766号をも提出している。

【0011】シャドウマスク用Fe-Ni系合金は、一般に塩化第2鉄水溶液を用いシャドウマスクにエッチング加工される。この際、レジスト膜を材料に塗布して開口しない部分を被覆し、開口する部分にのみ塩化第2鉄水溶液が当たるようにする。この開口部に微細なMnSが存在すると、このMnSが腐食の起点として作用し、母地のエッチングが促進される。全ての開口部にMnSが存在しなければ、どの開口部も同様なエッチング状態となり孔径のバラツキは生じない。しかし、現実の工業生産においては、MnS等の介在物等を皆無にするのは難しく、いくつかの開口部には腐食の起点となるMnSがある確率で存在する。このような腐食の起点がある開口部では、その周辺の起点のない開口部よりエッチング速度が速くなり、開口径がより大きくなる。更に、起点のある開口部では、その周辺の起点のない開口部より早くエッチングが開始するため、起点のある開口部が電気化学的にアノードとなり、起点が存在しない開口部がカソードとなる。この場合、腐食速度の差はより一層大きくなり、エッチング終了後の開口径の差も大きくなる。一方、素材が微細なMnSをある頻度以上に含有すれば、どの開口部にも均等にMnSが存在することができ、開口部の直径にバラツキが生じなくなる。前述の本発明で云う「異常孔」が発生する素材では、腐食の起点となるMnSがある頻度以下でしか存在しないため、素材全体を通してのMnS分布の均一性が失われている。この場合、大半の開口部はMnSを平均的なレベルで含有するものの、①MnSを含有しない開口部、②MnS

を多く含有する開口部、③その内部においてMnSの分布が偏っている開口部などが生じる。このようなMnSの含有状態が平均的なレベルと異なる開口部においては、MnSを平均的なレベルで含有する開口部に対し、エッチングへのMnS寄与の程度に違いが生じ、エッチング速度に差異が生じる。この結果として、孔壁面、孔輪郭部、孔径などで特徴付けられる腐食異常を有する孔が、電子顕微鏡観察下で検出される。又、この異常孔は開口部直径のバラツキとして評価することができる。

【0012】又、特願2000-117788号では、微小MnSをFe-Ni系合金素材中に導入する手段として、Mn及びS濃度をそれぞれ0.05~0.5mass%及び4~20mass ppmに調整し、熱間圧延及び再結晶焼鈍の条件を適正化して所望量のMnSを生成させる製造方法が示されている。

【0013】しかし、この製造方法については、MnSを生成（析出）させるために、熱間圧延後の材料を徐冷すること、又は再結晶焼鈍をバッチ炉を用いて低温・長時間の条件で行なうことが必要である。又、一旦析出したMnSを消失（固溶）させないため、MnSの析出処理を行なった後の再結晶焼鈍において、材料の到達温度が900℃を超えないように炉内の温度及び通板速度を調整する必要がある。このような熱処理条件の制限は、生産効率を低下させ、又生産コストを増大させるため、工業的に望ましくない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】そこで、MnS微細析出物を素材全体に分散せしめることにより、エッチング加工により電子線透過孔を形成する際に開口部の直径にバラツキが発生しないようにする新たな提唱技術において、更に、上述したような熱処理条件の制限を必要としないFe-Ni系合金素材の開発が求められている。従って、本発明の課題は、エッチング加工により電子線透過孔を形成する際に開口部の直径にバラツキが発生せず、更に従来と同様の生産効率及び生産コストで製造できるFe-Ni系合金素材を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】Fe-Ni系合金中の微細MnS介在物の個数を増加させるために最も容易な手段は、Fe-Ni系合金中のS濃度を増加することである。しかし、S濃度が20mass ppmを超えると、長さが10μmを超える粗大なMnS介在物が多発し、この粗大介在物の位置にエッチングで電子線透過孔を開いた場合には真円形状の孔が得られない。又、S濃度が高くなると鍛造、分塊圧延、熱間圧延等で割れが発生しやすくなるという問題もある。

【0016】特願2000-117788号では、S濃度の上限値を20mass ppmに制限した上で、素材中のSをMnSとして極力析出させ、一旦析出したMnSを固溶させないことを意図して熱間圧延及び再結

晶焼鈍の条件を適正化し、所望のMnS個数を得ることに成功している。

【0017】これに対し、本発明では、Fe-Ni系合金中のS濃度をより高い値に設定することにより、熱間圧延及び再結晶焼鈍を特殊な条件で行なうことなく、所望のMnSを得ることを前提とした。そして、Sを高くした場合の①粗大MnSの生成、②高温での加工性の低下という2つの課題を解決するための手段について鋭意研究を行なった。その結果、Fe-Ni系合金中にCuを微量に添加すると、S濃度が高くても、粗大なMnS

が発生しないことを見出した。  
【0018】この知見は、透過電顕を用い、種々のFe-Ni系合金中の微細MnSを組成分析する過程で、微細MnS中からCuが検出されることを確認したことに端を発する。その後、本発明者らはCu濃度とMnS寸法との関係に着目し、Fe-Ni系合金中に種々の濃度のCuを添加してMnS介在物の形態を観察する実験を繰り返し行なった。そして20mass ppm以上のCuを添加すれば、S濃度が20mass ppmを超えても長さが10μmを超える粗大なMnSがほとんど

発生しないことを見出したのである。  
【0019】Cuを添加することで粗大なMnSが減少する機構の詳細は不明であるが、CuがMnSの析出核になるためと推測している。すなわち、鋳造、鍛造、分塊圧延、熱間圧延等で材料を冷却する際に、MnSの析出に先立ちCuが析出する。このCu析出物は、極めて微細で、高頻度でFe-Ni系合金中に分散しており、MnSの有効な析出サイトとして作用する。その結果、Cuを添加しない場合と比較してMnSの析出サイトが増加し、MnSの個数が増える。MnSのトータル量が変わらずMnSの個数が増加するため、MnSの寸法が小さくなって、粗大なMnSが減少する。

【0020】次に、S濃度が増加した場合に熱間加工性が低下する問題については、Fe-Ni系合金中のMn濃度を従来より高めに調整することにより、改善できることがわかった。更に、インゴットの組織を小さくすることが割れの防止に有効であることもわかった。

【0021】一方、合金が含有するSを、MnSとして有効に析出させるためには、Sと化合物を形成する不純物元素の濃度をできるだけ低くすることが望ましい。Fe-Ni系合金の場合、特にCaとMgの含有量に留意する必要がある。これら元素は硫黄との親和力がMnより強いのでCaSやMgSといった硫化物を形成し、微細MnSの析出量を低下させる。CaやMgの混入源としては、原料、スラグ、耐火物などがあげられ、又、精錬の際に脱酸あるいは脱硫の目的でこれら元素を添加することもある。CaとMgの混入量を少なくするためには、原料、スラグ、耐火物、精錬の際の添加元素等の選定に注意する必要がある。Ca及びMg濃度の制限は、Ca及びMgのmass ppm単位の濃度をそれぞれ

[ppmCa]及び[ppmMg]としたときに、  
$$[\text{ppmCa}]/40 + [\text{ppmMg}]/24 \leq 1$$
として定量化しうることが判明した。

【0022】Cuを添加してMnSを微細化し、又、MnSの析出を阻害するCa及びMgの含有量を制限したFe-Ni系合金においては、S濃度を15ppm以上にする、従来の熱間圧延条件及び再結晶焼鈍条件で合金を製造しても、エッチング加工の際に開口部直径のバラツキ抑制を生じさせるに十分のレベルのMnS個数が得られた。本発明Fe-Ni系合金シャドウマスク用素材は、直径が50~1000nmのMnS介在物を1500個/mm<sup>2</sup>以上含有することを特徴とし、これは、特願2000-117788号におけるように、圧延面を鏡面研磨後、3%硝酸-エチルアルコール溶液中に20℃で30秒間浸漬したときに、直径が0.5μm~10μmのエッチング孔が2000個/mm<sup>2</sup>以上の頻度で現出するものとして簡便に評価することができる。

【0023】以上の知見に基づいて、本発明は、Niを34~38mass%、Mnを0.2~0.5mass%、Sを15~40mass ppm、Cuを20~500mass ppm含有し、Ca及びMgのmass ppm単位の濃度をそれぞれ[ppmCa]及び[ppmMg]としたときに、

$$[\text{ppmCa}]/40 + [\text{ppmMg}]/24 \leq 1$$

であり、残部Fe及び不可避免的不純物もしくは随伴元素-ただしC:0.10mass%以下、Si:0.30mass%以下、Al:0.30mass%以下、P:0.005mass%以下-からなることを特徴とする、エッチング穿孔時の孔径の均一性に優れたFe-Ni系合金シャドウマスク用素材を提供する。本発明Fe-Ni系合金シャドウマスク用素材は、直径が50~1000nmのMnS介在物を1500個/mm<sup>2</sup>以上含有すること、別様には圧延面を鏡面研磨後、3%硝酸-エチルアルコール溶液中に20℃で30秒間浸漬したときに、直径が0.5μm~10μmのエッチング孔が2000個/mm<sup>2</sup>以上の頻度で現出することを特徴とする。好ましくは、長さが10μmを超える介在物の個数が、0.5個/mm<sup>2</sup>以下であるものとされる。

【0024】本発明はまた、上記のFe-Ni系合金素材に電子線透過孔を形成したことを特徴とする、異常孔に基づく開口部の直径のバラツキを改善した電子線透過孔を形成したシャドウマスク用素材をも提供する。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明におけるFe-Ni系合金素材のNi含有量は34~38mass%としている。Ni含有量がこの範囲から外れると、熱膨張係数が大きくなり、シャドウマスク用素材として使用することができない。又、Fe-Ni系合金中に不純物又は随伴元素として含有されるC、Si、Al及びPの上限値を、それぞれ、0.10mass%、0.30mass%、

0.30mass%及び0.005%と規制しているが、これは、これら各元素がこの濃度を超過して含有されると、エッチング穿孔性が阻害されシャドウマスク用素材として使用できないためである。

【0026】本発明のFe-Ni系合金の特徴並びに製造工程について以下に詳述する。

(1) MnS個数: MnSは、腐食の起点となつて、素材全体を通してのその所定頻度での存在により、エッチング開口部の直径のバラツキを抑制する効果を有する。この効果は、直径が50~1000nmのMnSにのみ認められ、その個数が1500個/mm<sup>2</sup>以上になった場合に発現する。直径が50nm未満では、腐食の起点となるには小さすぎ、逆に1000nmを超えると腐食作用が大きくなり、逆効果になるものと思われる。通常2000~7000個/mm<sup>2</sup>分散していることが望ましい。なお、この場合のMnSの直径及び個数の測定は、透過電顕を用いて0.01mm<sup>2</sup>の面積について、以下の方法で行なっている。尚、MnSの直径とは、図2に示すように、MnSの形が楕円状、棒状、線状などの場合には、短軸の径L1と長軸の径L2との平均値を指す。

①試料表面を定電位で電解研磨する。電解研磨では、10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール中において、+100mV vs SCEの電位で、5クーロン/cm<sup>2</sup>に相当する量の試料を研磨した。この電解研磨によりFe-Ni母地のみが溶解し、溶け残った介在物が研磨面から突出した状態になる。

②アセチルセルロースを電解研磨面に塗布して剥離することにより、研磨面から突出した介在物がアセチルセルロースに付着する。

③アセチルセルロースの介在物付着面にカーボン蒸着した後、酢酸メチルに浸漬してアセチルセルロースを溶かす。

④介在物を含んだカーボン薄膜について、透過電顕を用いて介在物の形態を観察するとともに、EDSと電子線回折で介在物の組成を同定する。

【0027】(2) エッチング孔の個数: 特願2000-117788号で示されているように、Fe-Ni系合金を3%硝酸-エチルアルコール溶液に浸漬したときに発生するエッチング孔と透過電顕で測定したMnSの頻度との間には良い相関がある。図3はそのデータであり、直径50~1000nmのMnSが1500個/mm<sup>2</sup>以上存在する場合は、直径0.5~10μmのエッチング孔が2000個/mm<sup>2</sup>以上存在する場合に相当する。MnS個数2000~7000個/mm<sup>2</sup>は、エッチング孔個数2500~10000個/mm<sup>2</sup>に相当する。

【0028】なお、エッチング孔の観察では、Fe-Ni系合金試料の表面を鏡面研磨後、純度≧99.5v

1%のエタノール(JIS K8101、特級)100ml中に、濃度60%の硝酸(JIS K8541)を3ml混合した溶液中に、20℃で30秒間浸漬した。次に、光学顕微鏡を用い、腐食面の暗視野像を×400の倍率で撮影し、この写真上で直径0.5μm~10μmのエッチング孔の数を測定した。エッチング孔の計測では、画像解析装置を用い0.2mm<sup>2</sup>の面積について行なった。又、エッチング孔の形状はほぼ球形であり、その直径の測定においては、圧延方向と平行な方向に孔径を測定した。特願第2000-117766号でも述べられているように、この観察方法はMnSの簡易測定法として非常に有効である。

【0029】(3) 粗大介在物: 長さが10μmを超える粗大な介在物が存在する位置にエッチング加工で電子線透過孔を開くと、真円形状の孔が得られない。工業的生産において、このような介在物を皆無にすることは不可能である。しかし、その個数を0.5個/mm<sup>2</sup>以下に下げると、シャドウマスクを製造する上での実害は無視できる。

【0030】(4) Mn、S、Cu、Mg、Ca濃度: Mn及びSはMnSを析出させるために必須の元素である。又、Cu、Mg及びCaは、MnS析出物の大きさ及び個数に、重要な影響を及ぼす元素である。

【0031】Cuは、MnSの形状を小さくし、粗大なMnSの生成を防止する作用を有する。又、この作用により微細なMnSの個数は増加する。このようなCuの効果は、Cu濃度が20mass ppm以上になると発現する。一方、Cu濃度が500mass ppmを超える範囲では、Cu濃度を更に増してもMnS形状に対する上記効果は大きくならず、逆にCuがインゴット粒界に偏析して熱間加工性が低下する等の問題が生じる。そこで、Cu濃度を20~500mass ppmに規定したが、より好ましいCu濃度の範囲は20~300mass ppmである。

【0032】Ca及びMgは、Sとの間でCaSやMgSといった硫化物を形成し、微細MnSの析出量を低下させる。更に、CaSやMgSが直径10μmを超える粗大介在物に成長することもある。しかし、両者の濃度が、

$$[\text{ppm Ca}]/40 + [\text{ppm Mg}]/24 \leq 1$$
の範囲であれば、この弊害を無視できる。ここで、[ppm Ca]及び[ppm Mg]はCa及びMgそれぞれのmass ppm単位の濃度である。又、式中40及び24の数値は、それぞれ、Ca及びMgの原子量である。より好ましいCaとMgの濃度は、
$$[\text{ppm Ca}]/40 + [\text{ppm Mg}]/24 \leq 0.5$$
である。

【0033】以上のように、Cu、Mg及びCa濃度を調整したFe-Ni系合金では、Sを15mass ppm以上含有すれば、通常の熱間圧延条件及び再結晶焼

鈍条件でFe-Ni系合金を製造しても、上述したMnS個数あるいはエッチング孔個数が得られる。一方、S濃度が40mass ppmを超えると、Cuの存在下でも、長さが10μmを超える粗大なMnSが多発し、その頻度が0.5個/mm<sup>2</sup>を超える。そこで、S濃度を15~40mass ppmに規定した。

【0034】上述したMnS個数あるいはエッチング孔個数を得、更にS濃度を高くすることによる熱間加工性の低下を補うためには、Mn濃度を0.2mass%以上にすることが必要である。一方、Mn濃度が0.5mass%を超えると、素材が硬くなり冷間加工性が低下する。そこで、Mn濃度を0.2~0.5mass%に規定した。

【0035】(5) 製造工程： シャドウマスク用のFe-Ni系合金を工業的に製造する場合、まず所定の成分のFe-Ni系合金を例えばVIM炉での真空溶解もしくはLFでの炉外精錬によって溶製後、インゴットに鋳造し、鍛造又は分塊圧延によりスラブを得る。その後、熱間圧延で厚さ2~6mmの板に加工し、表面の酸化スケールを除去する。そして、冷間圧延と再結晶焼鈍を繰り返す。最終再結晶焼鈍後、最終冷間圧延により厚さ0.3mm以下のシャドウマスク用素材として仕上げる。

【0036】この一連の工程において、MnSの生成(析出)と消失(固溶)に寄与する主な工程は、熱間圧延と再結晶焼鈍である。これは、固溶Mn([Mn])と固溶S([S])の溶解度積([Mn]×[S])が、Fe-Ni系合金の熱処理が行われる600~1200℃の温度範囲で、温度が下がると急激に低下するためである。すなわち、高温側ではFe-Ni系合金中にMnSが固溶し、低温側ではMnSが析出する。例えば、熱間圧延後の板を徐冷すると、この冷却中に母材中のMnとSがMnSとして析出する。又、再結晶焼鈍を高温・短時間の条件で行なうとMnSが固溶することがあり、低温・長時間の条件で行なうとMnSが析出することがある。

【0037】本発明のFe-Ni系合金の特徴は、熱間圧延及び再結晶焼鈍を通常の条件で行なうだけで、上述したMnS個数あるいはエッチング孔個数が得られることである。ここで、通常の条件とは、

①熱間圧延： 熱間圧延を1200℃以下の温度で行ない、圧延後に特殊な急冷処理(スプレー水をかけて冷却する場合等は除く)を行なわないこと、

②再結晶焼鈍： 連続焼鈍炉を用いる場合、加熱炉中での材料の最高到達温度が1100℃を超えないこと、である。

【0038】一方、MnS個数以外の点から、本発明のFe-Ni系合金の製造条件は、以下のような制約を受ける：

①冷間圧延加工度

a) 最終再結晶焼鈍前の圧延加工度： 50~85%の範囲に設定することが望ましい。85%を超えると、

(200) 集合組織が著しく発達し、エッチング孔の真円度が低下する。一方、50%を下回ると、製品での(200) 集合組織の発達度が低くなりすぎ、エッチング速度が低下する。ここで、圧延加工度(R)とは、圧延前の厚みを $t_0$ 、圧延後の厚みを $t$ とし、 $R(\%) = (t_0 - t) / t_0 \times 100$ の式で定義される。

b) 最終圧延加工度： 10~40%の範囲に設定することが望ましい。40%を超えると、圧延集合組織が極度に発達し、エッチング速度が低下する。一方、10%を下回ると、プレス加工直前の焼鈍において、未再結晶組織が残留してプレス成形性が低下する。

③再結晶焼鈍： 材料の表面酸化を防止するため、加熱炉内部を水素ガス、水素を含有する不活性ガス等で満たす必要がある。又、焼鈍後の再結晶粒を、その平均直径が5~30μmとなるように調整することが望ましい。最終焼鈍後の結晶粒径が30μmを超えると、エッチングで穿孔した透過孔の壁面が荒れ、更にエッチング速度が低下するという問題が生じる。又、中間焼鈍での結晶粒径が30μmを超えた場合、最終焼鈍後の組織が不均一(大きな結晶粒と小さな結晶粒が混在した状態)になり、透過孔の壁面が荒れるとともに、エッチング速度が不均一となる。一方、結晶粒径を5μmより小さくすると、材料内の結晶粒径を均一にコントロールすることが難しくなる、次の冷間圧延における加工性が低下する等の問題が生じる。

【0039】以上により、直径が50~1000nmのMnS介在物を1500個/mm<sup>2</sup>以上含有するFe-Ni系合金シャドウマスク用素材が得られ、これは、圧延面を鏡面研磨後、3%硝酸-エチルアルコール溶液中に20℃で30秒間浸漬したときに、直径が0.5μm~10μmのエッチング孔が2000個/mm<sup>2</sup>以上の頻度で現出するものとして簡便に評価することができ、この素材は、異常孔に基づく開口部の直径のバラツキを改善した電子線透過孔の形成を可能とするものであり、エッチング加工により均一な孔径を有する電子線透過孔を具備するシャドウマスク用素材を提供する。

【0040】

【実施例】次に、実施例及び比較例により、本発明をより具体的に説明する。

(実施例及び比較例) S、Mn、Cu、Ca及びMg濃度を変えたFe-Ni系合金インゴットを鋳造し、これを鍛造して厚さ200mmのスラブを得た。このスラブを1100℃で加熱し、厚さ3mmまで熱間圧延した。熱間圧延終了後の材料は、スプレー水を散布して冷却した。次に、表面の酸化スケールを除去後、冷間圧延で厚さ0.6mmまで加工し、再結晶焼鈍を行なった。更に、厚さ0.15mmまで加工度75%で冷間圧延し、再結晶焼鈍を行なった。最後に、加工度33%で0.1



mmまで冷間圧延した。再結晶焼鈍は連続焼鈍ラインを用いて行い、1100℃の加熱炉中に材料を連続的に通板し、平均結晶粒径が約10μmの再結晶組織を得た。

【0041】厚さ0.1mmに冷間圧延後の材料について、3%硝酸-エチルアルコール溶液に浸漬したときに発生する直径0.5～10μmのエッチング孔の数を測定した。この測定は、0.2mm<sup>2</sup>の面積について位置を変えて10回行い、これらの平均値を求めた（総測定面積は2mm<sup>2</sup>）。測定方法の詳細及び測定値とMnS個数との相関関係については上述した。

【0042】又、圧延方向に平行な断面において鏡面研磨後、光学顕微鏡を用いて×400の倍率で、10mm<sup>2</sup>の面積を観察し、長さが10μmを超える介在物の個数を測定した。複数個の介在物が圧延方向に連なった形態の介在物（B系介在物）については、個々の介在物に対して測定を行なった。

【0043】更に、最終工程を終了後（製品相当）の材料について、片側表面に直径80μmの真円状開口部を\*

\*多数有し、もう一方の表面の相対する位置に直径180μmの真円状開口部を有するレジストマスクを形成した後、塩化第2鉄水溶液の水溶液をスプレー状に吹き付け電子線透過孔を形成した。そして、直径80μmの孔を開口した側の表面において、100個の孔の直径（各孔における最大の直径値）を測定した。

【0044】表1に、各材料のNi、S、Mn、Cu、Ca及びMg濃度、更に代表的な不純物（随伴元素）の濃度を示す。又、表2に硝酸-エチルアルコール溶液に浸漬後の直径0.5～10μmのエッチング孔頻度、長さが10μmを超える介在物の個数及び電子線透過孔の直径を示す。透過孔直径の測定結果では、透過孔を直径が78μm未満、78～82μm及び82μm超のものに分類し、それぞれの個数を示してある（全測定個数は100個）。

【0045】

【表1】

表 1

No.	単位 mass %			単位 mass ppm											T+
	Fe	Mn	S	Cu	Ca	Mg	Si	Al	C	O	P	N	Cr		
1	35.6	0.41	16	26	3	1	86	2	27	50	18	4	98	0.12	
2	37.0	0.32	18	130	<1	<1	320	87	16	18	49	14	120	0.00	
3	37.2	0.40	17	180	1	7	93	55	14	44	45	20	260	0.32	
4	35.9	0.24	13	230	2	3	210	120	34	41	29	12	120	0.18	
5	36.7	0.44	16	290	4	2	65	7	26	30	23	14	120	0.18	
6	35.3	0.33	20	20	2	<1	340	160	20	30	18	16	250	0.05	
7	38.2	0.28	22	32	7	5	77	5	25	34	24	17	220	0.38	
8	34.9	0.26	24	75	2	1	49	4	45	40	9	5	74	0.09	
9	38.3	0.28	23	150	12	12	78	6	15	31	29	15	210	0.80	
10	38.1	0.25	21	200	3	5	55	2	35	39	8	5	95	0.28	
11	33.8	0.21	22	220	7	<1	67	5	23	32	15	9	78	0.18	
12	38.0	0.20	22	270	10	3	84	8	38	36	22	8	79	0.38	
13	34.5	0.24	20	410	<1	7	63	3	45	42	19	5	88	0.29	
14	38.2	0.26	26	43	5	1	43	10	53	37	9	11	85	0.17	
15	35.2	0.26	27	120	7	12	150	340	15	33	30	20	180	0.88	
16	35.5	0.42	25	290	10	<1	83	250	16	43	22	23	64	0.25	
17	38.2	0.31	28	310	12	2	72	310	14	29	35	11	95	0.38	
18	35.3	0.30	29	350	<1	<1	270	250	14	24	18	15	150	0.00	
19	36.3	0.33	26	63	3	5	70	5	26	29	25	4	103	0.28	
20	35.7	0.28	32	39	1	5	270	200	8	39	36	3	240	0.23	
21	36.5	0.27	30	50	<1	6	50	3	22	45	10	7	74	0.25	
22	35.9	0.28	33	61	1	<1	77	6	35	37	12	6	90	0.03	
23	36.1	0.21	31	98	12	<1	80	260	12	19	49	10	100	0.30	
24	34.8	0.36	33	190	4	6	210	140	23	31	27	18	270	0.35	
25	35.9	0.33	35	240	12	8	200	180	30	17	32	10	180	0.55	
26	36.1	0.43	37	270	7	1	310	320	27	21	33	19	230	0.22	
27	35.2	0.26	38	310	14	14	190	190	14	50	22	8	68	0.93	
28	38.7	0.29	33	250	8	2	250	180	23	31	48	6	130	0.28	
29	37.0	0.30	39	460	11	<1	61	150	33	35	18	40	180	0.28	
30	35.8	0.41	12	260	1	3	240	290	37	45	38	5	240	0.15	
31	35.0	0.29	43	360	3	5	370	220	44	28	22	18	230	0.28	
32	36.2	0.14	25	83	<1	<1	310	310	11	32	24	23	57	0.00	
33	35.7	0.28	17	16	4	2	300	270	18	36	17	22	310	0.18	
34	38.0	0.26	35	<1	<1	2	1070	190	27	42	43	10	160	0.08	
35	37.1	0.40	17	550	2	8	103	52	18	49	38	18	260	0.30	
36	35.1	0.22	26	110	24	21	310	250	23	55	48	20	89	1.48	

$$* T = [\text{ppm Cu}] / 40 + [\text{ppm Mg}] / 24$$

【0046】

※50※【表2】



表 2

No	エッチング孔 (個/mm <sup>2</sup> )	直径 >10 μm の介在物 (個/mm <sup>2</sup> )	電子顕微鏡孔(小穴)の直径			特記事項
			< 78 μm	80±2 μm	> 82 μm	
1	3140	0.1	0	100	0	—
2	4630	< 0.1	0	100	0	—
3	4400	0.1	0	100	0	—
4	2230	0.2	0	100	0	—
5	4030	< 0.1	0	100	0	—
6	3350	0.2	0	100	0	—
7	4310	< 0.1	0	100	0	—
8	7180	0.1	0	100	0	—
9	5930	< 0.1	0	100	0	—
10	5520	< 0.1	0	100	0	—
11	6060	< 0.1	0	100	0	—
12	5940	0.1	0	100	0	—
13	6260	< 0.1	0	100	0	—
14	6810	0.2	0	100	0	—
15	8540	0.1	0	100	0	—
16	7540	< 0.1	0	100	0	—
17	8860	0.1	0	100	0	—
18	9320	< 0.1	0	100	0	—
19	7260	0.1	0	100	0	—
20	8340	0.4	0	100	0	—
21	9520	0.2	0	100	0	—
22	9730	0.2	0	100	0	—
23	7080	< 0.1	0	100	0	—
24	10200	< 0.1	0	100	0	—
25	6420	0.1	0	100	0	—
26	10030	0.2	0	100	0	—
27	5920	0.1	0	100	0	—
28	8930	< 0.1	0	100	0	—
29	11310	0.2	0	100	0	—
30	1250	< 0.1	2	83	15	—
31	12090	0.6	0	100	0	形状異常孔発生
32	1640	< 0.1	0	100	0	熱間圧延割れ
33	1510	0.4	1	89	10	—
34	4540	2.2	0	100	0	形状異常孔発生
35	4520	0.1	0	100	0	熱間圧延割れ
36	1750	0.4	0	91	9	—

【0047】試料No. 1～29は本発明の要件を満たす実施例であり、試料No. 30～36は比較例である。本発明に係わる試料No. 1～29は、直径0.5～10 μmのエッチング孔個数が2000個/mm<sup>2</sup>以上存在するため、エッチング加工後の透過孔の開口径にバラツキが発生せず、均一なエッチング穿孔性を示した。又、長さが10 μmを超える介在物が0.5個/mm<sup>2</sup>以下であるため、粗大介在物に起因する孔形状の異状は確認されなかった。

【0048】一方、試料No. 30ではS濃度が15 mass ppmに満たないため、試料No. 32ではMnが0.2 mass %に満たないため、試料No. 36ではCaとMg濃度が高く[ppm Ca]/40+[ppm Mg]/24>1となったため、直径0.5～10 μmのエッチング孔個数が2000個/mm<sup>2</sup>を下回った。なお、Mnが少ないNo. 32では、熱間圧延の際\*50

\*に材料エッジに割れが発生し、この割れを研削してから厚さ0.1 mmまで加工した。又、MgとCa濃度が高いNo. 36では、長さが10 μmを超える介在物が多めである。

【0049】試料No. 31はS濃度が40 ppmを超えたため、長さが10 μmを超える介在物が0.5個/mm<sup>2</sup>を超える頻度で観察された。

【0050】試料No. 33及び34はCu濃度が20 mass ppmに満たない例であり、No. 33はNo. 34よりもS濃度が低い。S濃度が低めのNo. 33では、直径0.5～10 μmのエッチング孔個数が2000個/mm<sup>2</sup>を下回っている。又、長さが10 μmを超える介在物は、本発明の規定範囲に入っているものの、その個数は0.4個/mm<sup>2</sup>と多めである。一方、S濃度が高めのNo. 34では、長さが10 μmを超える介在物が0.5個/mm<sup>2</sup>を超えている。又、直径

0.5~10 $\mu$ mのエッチング孔個数は、本発明の規定範囲に入っているものの、S濃度を考慮するとその個数は少なめである。

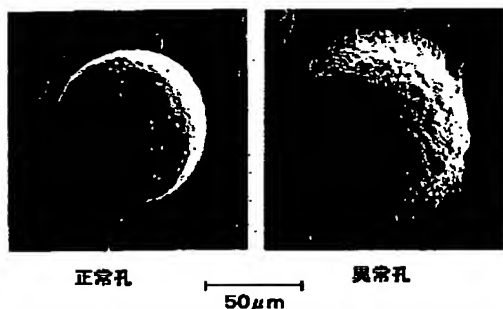
【0051】試料No. 35はCu濃度が500mass ppmを超えているが、他の成分が同様でCu濃度が180mass ppmのNo. 3と比較し、直径0.5~10 $\mu$ mのエッチング孔個数がそれほど多いわけではない。このNo. 35では熱間圧延の際にエッジに割れが発生し、この割れを研削してから厚さ0.1mmまで加工した。

【0052】比較例のうち、直径0.5~10 $\mu$ mのエッチング孔個数が2000個/mm<sup>2</sup>を下回った、No. 30、32、33では、エッチング加工後に直径が80 $\pm$ 2 $\mu$ mの範囲から外れる透過孔が観察された。又、長さが10 $\mu$ mを超える介在物が0.5個/mm<sup>2</sup>より多く観察された。No. 31、34では、エッチング加工後にエッジが欠けた透過孔が認められた。なお、この種の形状異常孔は、直径測定の対象から外している。

【0053】

【発明の効果】本発明によれば、エッチング加工で電子線透過孔を穿孔する際に、均一な孔径を有する透過孔を備えたFe-Ni系合金素材を特別な条件での熱処理を

【図1】



必要とせず、低コストで提供できる。

【0054】本発明は、エッチング加工で電子線透過孔を穿孔するシャドウマスク用素材であれば、エッチング加工後にプレス成形加工を行わず、張力を付加して平坦な形状を保持する型式のシャドウマスク等に対しても有効である。又、電子透過孔の形状は真円である必要はなく、楕円形状、短冊形状等の透過孔を穿孔するシャドウマスクに対しても本発明は有効である。更に、本発明を、リードフレーム材等の、微細エッチング加工を施すシャドウマスク以外の用途に適用することも可能である。

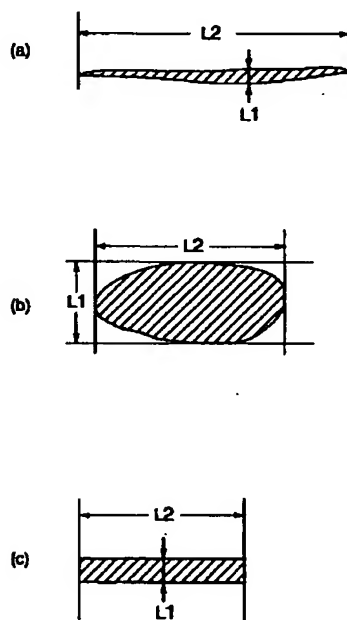
【図面の簡単な説明】

【図1】エッチング加工による電子線透過孔の穿孔に際しての、「正常孔」および本発明に関連する、孔径のばらつきの原因となった「異常孔」の一例のSEM像を示す。

【図2】MnS析出物の形が楕円状、棒状、線状などの場合に、MnS析出物の直径を指すものとして短軸の径L1と長軸の径L2を示す説明図である。

20 【図3】Fe-Ni系合金を3%硝酸-エチルアルコール溶液に浸漬したときに発生するエッチング孔と透過電顕で測定したMnS介在物の頻度との間の相関を示すグラフである。

【図2】



【図3】

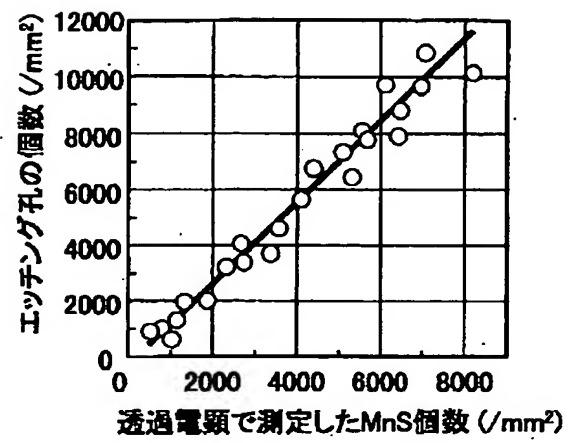


図3 透過電顕で測定したMnSの個数と3%硝酸-エタノール液への浸漬で発生したエッチング孔個数との関係